

09/623756

PCT/JP 99/01120

ETKU

日 本 国 特 許 庁

09.03.99

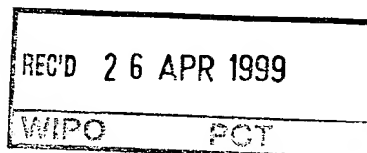
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 3月 9日



出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第056631号

出 願 人  
Applicant (s):

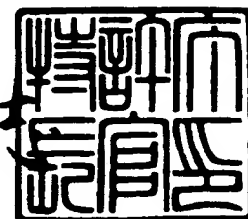
ダイキン工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 4月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3021218

【書類名】 特許願

【整理番号】 159765

【提出日】 平成10年 3月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29B 7/00

【発明の名称】 含フッ素重合体の安定化方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

【氏名】 平賀 義之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

【氏名】 小松 聡

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

【氏名】 野田 知久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

【氏名】 浪松 正幸

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センター  
ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素重合体の安定化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カルボン酸末端基、または 200℃以上での加熱により加水分解されてカルボン酸基を形成し得る末端基を有する含フッ素重合体を安定化する方法であって、

アルカリ金属またはアルカリ土類金属含む化合物をアルカリ金属またはアルカリ土類金属の原子数に換算して、アンモニアをアンモニアの分子数に換算して、若しくはアンモニウム基を含む化合物をアンモニウム基の数に換算して、上記末端基総数の 0.1～10%の添加量で該含フッ素重合体に添加し、湿気を含む雰囲気中、200℃以上の温度で加熱することを含む方法。

【請求項 2】 上記添加量が 0.2～5%である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 該含フッ素重合体を乾燥させた後に安定化を行う請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 該含フッ素重合体を、洗浄液の pH が 4 以上となるまで水洗した後、湿った状態で安定化を行う請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 加熱を、該含フッ素重合体の溶融混練時に行う請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 溶融混練を、滞留時間が 10 分以上であり、かつ有効容積率（容器内有効空間／容器内空間）が 0.3 よりも大きく、 $K = Pv / \mu / n^2$  [ここで、 $Pv$  は単位体積あたりの所用動力 ( $W/m^3$ )、 $\mu$  は溶融粘度 ( $Pa \cdot s$ )、 $n$  は回転数 (rpm) である。] で表される動力係数  $K$  が 8000 よりも小さい混練機により行う請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 前記混練機が 2 軸型であり、セルフクリーニング機構およびピストンフロー性を有しているものである請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 該含フッ素重合体が、乳化重合または懸濁重合により製造されたものである請求項 1～7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】 該含フッ素重合体が、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレン、ビニリデン

フルオライドおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも二種のモノマーからなる共重合体、テトラフルオロエチレン単独重合体、ビニリデンフルオライド単独重合体、またはクロロトリフルオロエチレン単独重合体である請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】 該含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテル、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体であり、 $372^{\circ}\text{C}$ において $0.1\sim 100\text{ kPa}\cdot\text{s}$ の溶融粘度を有する請求項 1～9 のいずれかに記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素重合体の安定化方法に関し、更に詳しくは、カルボン酸末端基および／または加熱によりカルボン酸末端基を生じる末端基を有する含フッ素重合体の加熱時に生じる褐色ないし灰褐色の着色を防止し、発泡を無くするための含フッ素重合体の安定化方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

例えば、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの乳化共重合体は、最終製品に溶融加工すると、最終製品中に、熱および剪断力に対し不安定なポリマー末端に起因した揮発性物質による気泡または空隙が生じうる。

##### 【0003】

不安定なポリマー末端の種類は、重合方法、並びに重合開始剤および連鎖移動剤の種類によって異なる。例えば、乳化重合において普通の過硫酸塩（過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等）を重合開始剤として用いた場合には、カルボン酸末端が生成し、このカルボン酸末端が溶融加工時の揮発性物質の源となることは公知である。また、溶融加工時の条件にもよるが、ポリマー末端にオレフィン（ $-\text{CF}=\text{CF}_2$ ）、酸フルオライド（ $-\text{COF}$ ）等の基が形成されることもあり、これらの末端基も、最終製品中に気泡または、空隙を生じる原因となりうる。

## 【0004】

これらの不安定末端基を除去するために、例えば米国特許第3,085,083号には、湿潤熱処理が提案されている。しかし、この湿潤熱処理では、塩または塩基を添加することにより処理速度を上げており、塩または塩基の添加濃度は100～600 ppmとされているが、このような濃度は、不安定末端基に着目して設定された濃度ではない。

## 【0005】

例えば、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの乳化重合体は、最終製品への溶融加工中に、灰褐色または茶色に着色することがあるが、その原因は、溶融条件の過酷さ、重合開始剤の残留物、コンタミネーションの存在、低分子量物の炭化等である。

米国特許第4,626,587号に開示されているようなフッ素化を行えば、上記のような気泡または空隙の発生の問題や、着色の問題は解決することができる。ところが、フッ素化にフッ素を用いると、コストの上昇や、環境汚染を防止するための大掛かりな対策が必要となる、というような問題が避けられない。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、含フッ素重合体から、不安定末端基およびそれに起因する着色を効果的に除去でき、必要であれば、不安定な主鎖の結合部分をも除去できる方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題は、本発明によれば、カルボン酸末端基、または200℃以上での加熱により加水分解されてカルボン酸基を形成し得る末端基を有する含フッ素重合体を安定化する方法であって、アルカリ金属またはアルカリ土類金属含む化合物をアルカリ金属またはアルカリ土類金属の原子数に換算して、アンモニアをアンモニアの分子数に換算して、若しくはアンモニウム基を含む化合物をアンモニウム基の数に換算して、上記末端基総数の0.1～10%の添加量で該含フッ素重

合体に添加し、湿気を含む雰囲気中、200℃以上の温度で加熱することを含む方法により解決される。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の方法では、含フッ素重合体を加熱する際に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、若しくはアンモニウム基を含む化合物を添加する。

アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物としては、これら金属の水酸化物、塩（例えば、炭酸塩、硫酸塩など）、アンモニウム基を含む化合物としては、水酸化アンモニウムなどが使用でき、好ましい例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム、アンモニア、水酸化アンモニウムなどが挙げられる。アンモニアは、気体のまままたはアンモニア水として用いることができる。

【0009】

アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、若しくはアンモニウム基を含む化合物の添加量は、処理すべき含フッ素重合体の種類にもよるが、上記のように換算した金属原子数、分子数若しくはアンモニウム基の数が、安定化すべき上記末端基総数の0.1～10%、好ましくは0.2～5%である。

アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、若しくはアンモニウム基を含む化合物の添加量が末端基総数の10%を越えると、末端安定化の反応速度は増すが、重合体の着色を完全には除去できなくなり、また重合体自体が劣化し、溶融粘度が低下する。一方、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、若しくはアンモニウム基を含む化合物の添加量が0.1%よりも少なくなると、溶融状態で本発明の方法を実施した場合、重合体の分子量の増加がみられ、融点以下で加熱した場合には、安定化がほとんど進まない。

【0010】

本発明の方法により安定化される含フッ素重合体の例は、テトラフルオロエチ

レン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレン、ビニリデンフルオライドおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも二種のモノマーからなる共重合体、テトラフルオロエチレン単独重合体、ビニリデンフルオライドの単独重合体、クロロトリフルオロエチレンの単独重合体などである。

【0011】

ここでパーフルオロアルキルビニルエーテルは、式：

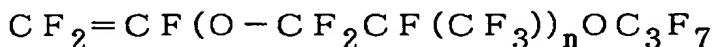
【化1】



(式中、mは1～6の整数である。)

で表されるビニルエーテル、または式：

【化2】



(式中、nは1～4の整数である)

で表されるビニルエーテルである。

【0012】

特に、処理される含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)である場合には、72～96重量%のテトラフルオロエチレンと4～28重量%のヘキサフルオロプロピレンの組成比であることが好ましく、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)である場合には、92～99重量%のテトラフルオロエチレンと1～8重量%のパーフルオロアルキルビニルエーテルの組成比であることが好ましく、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体(ETFE)である場合には、74.5～89.3重量%のテトラフルオロエチレンと10.7～25.5重量%のエチレンの組成比であることが好ましい。

【0013】

これら重合体は、各重合体の本質的な性質を損なわない量で、他のモノマーを共重合したものであってよい。そのような他のモノマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン(含フッ素重合体がヘキサフルオロプロピレンを含まない場合)、



パーフルオロアルキルビニルエーテル（含フッ素重合体がパーフルオロアルキルビニルエーテルを含まない場合）、エチレン（含フッ素重合体がエチレンを含まない場合）、ビニリデンフルオリド（含フッ素重合体がビニリデンフルオリドを含まない場合）、クロロトリフルオロエチレン（含フッ素重合体がクロロトリフルオロエチレンを含まない場合）が挙げられる。

【0014】

好ましくは、含フッ素重合体は、乳化重合あるいは懸濁重合で製造されたものであり、これらの重合体がテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロビニルエーテル重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン及びパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体である場合には、372℃において0.1～100 kPa・sの熔融粘度を有する。

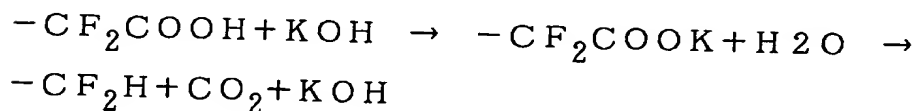
【0015】

本発明の方法により安定化する含フッ素重合体は、乾燥状態であっても、湿潤状態であってもよい。湿潤状態の場合、含フッ素重合体を、加熱処理前に、洗浄液のpHが4以上になるまで水洗しておくのが好ましい。これは、重合体の酸性度が高い（pHが低い）と、添加したアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、若しくはアンモニウム基を含む化合物が中和反応に消費され、期待される末端基の安定化に寄与できなくなるからである。

【0016】

本発明の方法において、水酸化カリウムを用いた場合、カルボン酸末端基と以下のように反応する：

【化3】



すなわち、水酸化カリウムは反応中に再生され、再度、未処理のカルボン酸末端基と反応し、安定末端基である $-\text{CF}_2\text{H}$ を次々に生成できる。

アンモニアまたはアンモニウム基を含む化合物で末端基を処理する場合、これらの多くは気体であるので、密閉容器内で加熱を行うのが好ましい。

## 【0017】

本発明の方法では、加熱を溶融混練時に行うこともでき、その場合、滞留時間が10分以上であり、かつ有効容積率（容器内有効空間／容器内空間）が0.3よりも大きく、 $K = Pv / \mu / n^2$  [ここで、 $Pv$ は単位体積あたりの所用動力（ $W / m^3$ ）、 $\mu$ は溶融粘度（ $Pa \cdot s$ ）、 $n$ は回転数（ $rpm$ ）である。] で表される動力係数 $K$ が8000よりも小さい混練機を用いるのが好ましい。

特に共重合体の場合には、混練を行いながら加熱処理することにより、混練時に切断された主鎖の不安定部位も、酸フルオライドまたはオレフィン性二重結合からカルボン酸基を経て、安定末端基である $-CF_2H$ へと転化することができる。

## 【0018】

本発明の方法で用いる混練機は、通常の二軸押出機に比べて滞留時間が長い（少なくとも10分、好ましくは10～120分である）ことや、構造（有効容積率等）や動力係数が異なるという点で、従来技術の二軸押出機とは区別される。従来技術の二軸押出機の有効容積率（容器内有効空間／容器内空間）は通常0.3以下であるのに対し、本発明において好ましく使用される、いわゆる「表面更新型混練機」の有効容積率は0.3より大きく、多くの場合0.5以上である。ここでいう容器内有効空間とは、装置にパドル、シャフト等を挿入した状態の空間体積を示し、容器内空間とは装置にパドル、シャフト等を挿入していない状態の空間体積をいう。さらに、上記の式で定義される動力係数 $K$ は、二軸押出機では8000～12000であるのに対し、表面更新型混練機では8000よりも小さく、多くの場合7000以下である。また、表面更新型混練機は、セルフクリーニング性と連続操作時には高いピストンフロー性を兼ね備えている。

## 【0019】

代表的な表面更新型前記混練機は、三菱重工業株式会社製HVR、SCR、NEW-SCR；住友重機械工業株式会社製バイブラック；株式会社日立製作所製日立メガネ翼重合機、日立格子翼重合機；リスト（LIST）社製AP-MACHINE、NEW AP-MACHINE等であり、これらは通常、表面更新型混練機と称されている。

【0020】

本発明の処理により、ほとんどすべての不安定な末端および／または不安定な主鎖の結合は除去され、不安定な末端基は、安定なパーフルオロメチル末端（ $-\text{CF}_3$ ）、ジフルオロヒドライド末端（ $-\text{CF}_2\text{H}$ ）、酸アミド末端（ $-\text{CONH}_2$ ）、メチルエステル末端（ $-\text{COOCH}_3$ ）に転化することができる。

【0021】

不安定末端基ならびに安定な末端基の定量的測定は、赤外分析により実施することができる。この測定方法は、米国特許第3,085,083号、米国特許第4,675,380号、特開平4-20507号公報等に記載されている。この測定方法により、各末端基の個数を炭素原子 $10^6$ 個あたりの数として知ることができる。

【0022】

また、ポリマーを溶融加工する際に揮発する物質の量は、すでに知られている揮発物質指数：VI値を測定することによって評価することができる。この値の測定方法を以下に説明する。

・重合体の試料10gを耐熱性の容器に入れ、これを真空系に接続したガラス容器に入れる。

・この容器を2mmHg以下の真空に引き、380℃に保たれた高温ブロック中に入れて熱的平衡を達成する。

・60分間にわたり圧力変化を10分ごとに記録し、以下の式によりVI値を求める：

$$VI = (P_{40} - P_0) \times V / 10 / W$$

（ $P_0$ および $P_{40}$ は、高温ブロックに挿入前および挿入から40分後の圧力（mmHg）であり、Vは容器の体積（ml）であり、Wは試料の質量（g）である。）

揮発物質指数は25より小さいことが好ましく、25より大きいと溶融加工時に問題となりうる量の気泡、空隙を生じる。

【0023】

【発明の効果】

本発明により、含フッ素重合体の不安定な末端基を安定化して、溶融成形後ま

たは焼成後の着色を無くし、場合によっては、主鎖中の不安定な結合部位をも安定化することができる。

## 【0024】

## 【実施例】

実施例 1

過硫酸アンモニウム（APS）を使用した乳化重合により調製され、2.0 kPa・sの熔融粘度及び12モル%のヘキサフルオロプロピレンを含むFEP重合体分散液を硝酸にて凝析後、重合体を脱水、乾燥し、水酸化カリウム30 ppmを添加した。

この重合体1 kgを耐食性の材質で作られた有効容積率0.82（容器内有効空間／容器内空間）の混練機（内容積1 L）に投入し、回転数50 rpmで混練した。なお、混練機の温度は380℃に設定した。混練を開始すると同時に、85℃の飽和湿り空気を、0.1 NL／分で供給した。

## 【0025】

この実施例で用いた重合体の全カルボン酸末端基数は、炭素原子 $10^6$ あたり850個であり、添加した水酸化カリウム中のカリウム原子数は全カルボン酸末端基数の約3%に相当する。結果を表1に示す。混練時間が45分以降では、重合体熔融物の着色はなく、VI値も低い値を示した。

## 【0026】

【表1】

| 混練時間  | 0分              | 15分 | 30分 | 45分 | 60分 |
|---|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| 末端基-COOH, -COF, -CF=CF <sub>2</sub><br>等の総数 [C:10 <sup>6</sup> 当たり] | 850             | 100 | 0   | 0   | 0   |
| 熔融粘度[kPa・s]   | 2.0             | 2.1 | 2.0 | 1.9 | 2.1 |
| 着 色   | 褐 色    ⇄    乳白色 |     |     |     |     |
| VI  | 120             | 45  | 15  | 7.5 | 6   |

## 【0027】

## 実施例 2

水酸化カリウムに代えて水酸化ナトリウム 30 ppm を用いる以外は実施例 1 と同じ方法で処理を行った。添加した水酸化ナトリウム中のナトリウム原子の数は全カルボン酸末端基数の約 4.5 % に相当する。結果を表 2 に示す。実施例 1 と同様、混練時間が 45 分以降では、溶融物の着色はなく、VI 値も低い値を示した。

## 【0028】

【表 2】

| 混練時間  | 0分       | 15分 | 30分 | 45分 | 60分 |
|---|----------|-----|-----|-----|-----|
| 末端基-COOH, -COF, -CF=CF <sub>2</sub><br>等の総数 [C:10 <sup>6</sup> 当たり] | 850      | 135 | 10  | 0   | 0   |
| 溶融粘度[kPa・s]   | 2.0      | 2.0 | 2.0 | 1.9 | 2.1 |
| 着 色   | 褐色 ⇔ 乳白色 |     |     |     |     |
| VI  | 120      | 63  | 21  | 7.5 | 6   |

## 【0029】

## 比較例 1

水酸化カリウムの濃度を 300 ppm とした以外は実施例 1 と同じ方法で処理を行った。この比較例において添加した水酸化カリウム中のカリウム原子の数は、全カルボン酸末端基数の約 30 % 相当する。結果を表 3 に示す。ポリマーの溶融粘度は下がり、劣化が見受けられ、60 分混練後も着色は消えることはなかった。

【0030】

【表3】

| 混練時間  | 0分       | 15分 | 30分 | 45分 | 60分 |
|---|----------|-----|-----|-----|-----|
| 末端基-COOH, -COF, -CF=CF <sub>2</sub><br>等の総数 [C:10 <sup>6</sup> 当たり] | 850      | 55  | 0   | 0   | 0   |
| 熔融粘度[kPa・s]   | 2.0      | 1.8 | 1.6 | 1.4 | 1.2 |
| 着 色   | 濃褐色 ⇔ 褐色 |     |     |     |     |
| V I   | 120      | 41  | 12  | 6.8 | 6   |

【0031】

## 比較例 2

水酸化カリウムの濃度を0.3 ppmとした以外は実施例1と同じ方法で処理を行った。この比較例において添加した水酸化カリウム中のカリウム原子の数は、全カルボン酸末端基数の約0.03%に相当する。結果を表4に示す。混練時間が長いほど分子量は増加してしまう結果となった。

【0032】

【表4】

| 混練時間  | 0分       | 15分 | 30分  | 45分 | 60分 |
|---|----------|-----|------|-----|-----|
| 末端基-COOH, -COF, -CF=CF <sub>2</sub><br>等の総数 [C:10 <sup>6</sup> 当たり] | 850      | 250 | 35   | 0   | 0   |
| 熔融粘度[kPa・s]   | 2.0      | 5.0 | 12.5 | 20  | 32  |
| 着 色   | 褐色 ⇔ 乳白色 |     |      |     |     |
| V I   | 120      | 68  | 35   | 8.5 | 8   |

【0033】

実施例 3

3 リットルオートクレーブに、実施例 1 で用いたのと同じ重合体 1 k g と水 1 0 c c を入れ、更に水酸化アンモニウム水溶液を、アンモニウム基数が全カルボン酸末端基数の 2. 5 % となるような量で添加し、230℃で2時間加熱した。

この重合体を乾燥後、全カルボン酸末端基数を測定したところ、炭素原子  $10^6$  個当たり 5 個であった。

【0034】

比較例 3

水酸化アンモニウム水溶液を、アンモニウム基数が全カルボン酸末端基数の 0. 05 % となるような量で添加した以外は実施例 3 と同じ手順で重合体を加熱した。この重合体を乾燥後、全カルボン酸末端基数を測定したところ、炭素原子  $10^6$  個当たり 450 個であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 含フッ素重合体から、カルボン酸末端基などの不安定末端基およびそれに起因する着色を効果的に除去でき、更に、不安定な主鎖の結合部分をも除去できる方法を提供する。

【解決手段】 カルボン酸末端基、または200℃以上での加熱により加水分解されてカルボン酸基を形成し得る末端基を有する含フッ素重合体に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属含む化合物をアルカリ金属またはアルカリ土類金属の原子数に換算して、アンモニアをアンモニアの分子数に換算して、若しくはアンモニウム基を含む化合物をアンモニウム基の数に換算して、上記末端基総数の0.1～10%の添加量で添加し、湿気を含む雰囲気中、200℃以上の温度で加熱する。

【選択図】 なし



【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002853  
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田セ  
ンタービル  
【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100062144  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ  
ル 青山特許事務所  
【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ  
ル 青山特許事務所  
【氏名又は名称】 柴田 康夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名 ダイキン工業株式会社